

KAISERLICHES PATENTAMT.



PATENTSCHRIFT

— Nr 45263 —

KLASSE 22: FARBSTOFFE, FIRNISSE, LACKE.

AUSGEGEBEN DEN 19. OKTOBER 1888.

BADISCHE ANILIN- UND SODA-FABRIK IN LUDWIGSHAFEN A. RH.

Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen aus der Gruppe des m-Amidophenol-Phtaleins.

Zusatz zum Patent Nr 44002 vom 13. November 1887.

Patentiert im Deutschen Reiche vom 14. Februar 1888 ab.

Längste Dauer: 12. November 1902.

I. Zur Darstellung der im Haupt-Patent Nr. 44002 erwähnten Abkömmlinge des Rhodamins, bei denen Amidowasserstoff durch aromatische Kohlenwasserstoffreste, z. B. Phenyl, ersetzt ist, geht man von den entsprechenden Phenyl- etc. Substitutionsproducten des m-Amidophenols aus, die man zweckmäßig aus dem Resorcin nach bekannter Methode (Berichte 1881, S. 2345) durch Erhitzen mit aromatischen Aminen darstellt.

Darstellung des symmetrischen Diphenylrhodamins (Phtalein des m-Monophenylamidophenols).

15 kg Monophenyl-m-Amidophenol (m-Oxy-diphenylamin, Ber. 1883, S. 2786), 10 kg Phtalsäureanhydrid und 10 kg Chlorzink werden in einem emaillirten Kessel unter Umrühren und möglichst beschränktem Luftzutritt während 4 bis 5 Stunden bei 160 bis 170° C. verschmolzen.

Die tief violette Schmelze wird nach dem Erkalten gepulvert, durch längeres Digerieren mit verdünntem Ammoniak in der Wärme vom Chlorzink und dem Phtalsäureanhydrid befreit, abfiltrirt und getrocknet.

Die so erhaltene freie Diphenylrhodaminbase ist in kaltem wie in heißem Wasser unlöslich, schwer löslich in Aether und Benzol; aus der farblosen Benzollösung scheidet sich die Base auf Zusatz von Ligroin in blauen Flocken ab. Alkohol löst in merklicher Menge erst beim

Erwärmen, auf Salzsäurezusatz tritt sofortige Lösung mit intensiv violetter Farbe ein. Concentrierte Schwefelsäure löst den Farbstoff mit weinrother Farbe. Alkoholische Lösungen werden beim Digeriren mit Zinkstaub und Ammoniak rasch entfärbt, auf Zusatz von Ferricyankalium tritt die ursprüngliche Farbe wieder auf.

II. Als Beispiel für Rhodamin, bei dessen Herstellung das Phtalsäureanhydrid durch das Anhydrid der Oxyphthaläure ersetzt wird, sei die Darstellung des symmetrischen β-Oxy-diphenylrhodamins beschrieben.

10 kg Monophenyl-m-Amidophenol und 10 kg β-Oxyphthaläureanhydrid (Berichte 1877, S. 1082) werden während 5 bis 6 Stunden bei 160 bis 170° C. im emaillirten Kessel unter Umrühren bei gebindertem Luftzutritt geschmolzen. Die dunkelviolette Schmelze wird nach dem Erkalten gepulvert, in verdünnter Natronlauge gelöst und aus der filtrirten Lösung der Farbstoff durch Zusatz von Salmiaklösung gefällt. Man filtrirt, wäscht und trocknet.

Die Farbbase ist in Wasser und verdünnten Säuren unlöslich und in concentrirter Schwefelsäure mit scharlachrother Farbe löslich. Dagegen nehmen verdünnte Lösungen von Kalium- oder Natronhydrat den Farbstoff leicht mit weinrother Farbe auf. Mit derselben Farbe ist er auch in Alkohol löslich.

Auf Seide und Wolle lassen sich mit diesem Farbstoff im sauren Bade violette Färbungen erhalten. Dieselben sind von rötherer Nüance als die entsprechenden Färbungen des unter I. beschriebenen Phtaleins.

III. Rhodamine aus gechlorten Phtalsäuren.

a) Zur Darstellung von Dichlortetramethylrhodamin werden 10 kg Dichlorphthaltsäure-anhydrid, 12,5 kg Dimethyl-m-Amidophenol und 6 kg Chlorzink im emaillirten Kessel unter Umrühren und verhindertem Luftzutritt während 5 bis 6 Stunden bei ca. 160° C. verschmolzen. Die gepulverte Rohschmelze wird zweckmäßig in 175 kg Schwefelsäure von 66° B. unter Umrühren in der Wärme gelöst und die erkalte Lösung in ungefähr 900 l kalten Wassers im dünnen Strahl einfließen gelassen. Der ausgeschiedene Farbstoff wird filtrirt, gut gewaschen und getrocknet. In kaltem Wasser ist derselbe sehr wenig, in heißem Wasser reichlicher mit violettrother Farbe löslich. Alkohol löst das gechlorte Phtalein leicht mit bläulichroter Farbe, die verdünnten Lösungen besitzen lebhaft rothe Fluorescenz. In verdünnten wässrigen Lösungen von kaustischen oder kohlensauren Alkalien löst sich der Farbstoff in der Kälte leicht mit rothvioletter Farbe und rother Fluorescenz. Beim Erwärmen oder Zusatz von concentrirter Alkalilauge scheidet sich die Farbbase zum Theil ab. In Benzol ist dieselbe mit schwach röthlicher Farbe löslich, die Lösung in Aether ist farblos. Auf Zusatz von Säuren tritt sofort die violettrothe Farbe der entsprechenden Salze auf, die bei Anwendung eines Ueberschusses von Salzsäure in das Scharlachrothe und von concentrirter Schwefelsäure in das Braune umschlägt.

Gegen Zinkstaub und Ammoniak zeigt der Farbstoff das bei den früher beschriebenen Rhodaminen geschilderte Verhalten.

Dichlortetramethylrhodamin färbt Seide lila mit intensiv rother Fluorescenz, Wolle bläulichroth und tannirte Baumwolle bläulich-violett.

b) Zur Darstellung von Dichlortetraäthylrhodamin ersetzt man in dem vorhergehenden Verfahren die daselbst angegebene Menge von Dimethyl-m-Amidophenol durch 15 kg Diäthyl-m-Amidophenol und verfährt im übrigen wie beschrieben.

Der resultirende Farbstoff unterscheidet sich von seinem niederen Homologen durch die leichtere Löslichkeit der freien Farbbase in Benzol, Aether und Ligroin, und durch die trügere Löslichkeit der Salze des Farbstoffes in

schwach alkalischen Laugen. Die Färbungen auf Seide und Wolle sind ähnlich, aber bläulicher als die des Dichlortetramethylrhodamins.

Bei den im Vorstehenden (I. bis III.) beschriebenen Farbstoffdarstellungen kann man die Anhydride der Phthalsäure und ihrer Oxy- und Chlorderivate durch die entsprechenden Phtalsäuren ersetzen, wenn man die Anhydridbildung in der Schmelze selbst, sei es durch gesteigerte Temperatur, sei es durch Zusatz von wasserentziehenden Mitteln, sich vollziehen lässt. Bei Anwendung der Anhydride tritt die Farbstoffcondensation in allen Fällen auch ohne die beschriebene Mitwirkung des Chlorzinks, indessen nicht so glatt und vollständig ein.

PATENT-ANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur Darstellung von symmetrischem Diphenylrhodamin, darin bestehend, dass an Stelle des in dem Patent-Anspruch 3 des Haupt-Patentes genannten Dimethyl- oder Diäthyl-m-Amidophenols 2 Moleküle Monophenyl-m-Amidophenol (*m*-Oxydiphenylamin) durch Erhitzen mit Phtalsäure-anhydrid (1 Molekul), mit oder ohne Gegenwart von wasserentziehenden Mitteln, condensirt werden.
2. Verfahren zur Darstellung von symmetrischem β -Oxydiphenylrhodamin, darin bestehend, dass an Stelle der in dem Patent-Anspruch 3 des Haupt-Patentes genannten Rhodaminicomponenten (Dimethyl- oder Diäthyl-m-Amidophenol und Phtalsäure-anhydrid) einerseits Monophenyl-m-Amidophenol (2 Moleküle) und andererseits β -Oxyphthal-säure-anhydrid (1 Molekul) durch Erhitzen, mit oder ohne Gegenwart von wasserentziehenden Mitteln, mit einander condensirt werden.
3. Verfahren zur Darstellung von Dichlortetramethylrhodamin bzw. von Dichlortetraäthylrhodamin, darin bestehend, dass an Stelle des in dem Patent-Anspruch 3 des Haupt-Patentes genannten Phtalsäure-anhydrids 1 Molekul Dichlorphthaltsäure-anhydrid mit 2 Molekülen Dimethyl-m-Amidophenol bzw. Diäthyl-m-Amidophenol durch Erhitzen, mit oder ohne Gegenwart von wasserentziehenden Mitteln, condensirt wird.
4. Ersatz der in den vorstehenden Patent-Ansprüchen 1 bis 3 genannten Anhydride durch die entsprechenden Phtalsäuren bei gleichzeitiger Anwendung von wasserentziehenden Mitteln oder einer für die Anhydridbildung erforderlichen höheren Temperatur.

IMPERIAL

[Seal]

PATENT OFFICE

PATENT SPECIFICATION

- No. 45263 -

CLASS 22: DYES, VARNISHES, LACQUERS

Issued October 19, 1889

BADISCHE ANILIN- UND SODA-FABRIK IN LUDWIGSHAFEN A. RH.

**Innovation in the Process for the Preparation of Dyes from the
m-amidophenol Phthalein Group**

Addition to the Patent No. 44002 of November 13, 1887

Patented in the German Reich on February 14, 1888

Expiration: November 12, 1902

I For the preparation of the rhodamine derivative mentioned in the main Patent No. 44002, in which amido hydrogen is replaced by aromatic hydrocarbon functional groups, e. g. phenyl, one proceeds from the corresponding phenyl etc. substitution products of m-amidophenol, which is prepared expediently from resorcin according to known methods (Berichte [= Reports] 1881, Page 2345) by heating with aromatic amines.

Preparation of symmetric diphenyl rhodamine [phthalein of the m-monophenyl amidophenol]

15 kg of monophenyl-m-amidophenol (m-oxydiphenylamine, Berichte 1883, Page 2786), 10 kg of phthalic acid anhydride, and 10 kg of zinc chloride are fused in an enamel vessel with stirring and with admission of air restricted as much as possible over 4 to 5 hours at 160 to 170° C.

After cooling, the deep violet melt is reduced to fine powder, freed from the zinc chloride and the phthalic acid anhydride by long digestion with diluted ammonia in the heat, filtered, and dried.

The free diphenyl rhodamine base thus obtained is insoluble in cold as well as in hot water but is soluble with difficulty in ether and benzene. On the addition of ligroin the base is precipitated from the colorless benzene solution into blue flakes. Alcohol dissolves in a noticeable amount only on heating but on the addition of hydrochloric acid immediate solution with an intense violet color occurs. Concentrated sulfuric acid dissolves the dye with a wine red color. Alcoholic solutions are quickly decolorized on digestion with zinc dust and ammonia. On the addition of ferricyanopotassium the original color returns once again.

II As an example for rhodamine in whose production the phthalic acid anhydride is replaced by the anhydride of the oxyphthalic acid, let the preparation of symmetric β -oxydiphenyl rhodamine be described.

10 kg of monophenyl-m-amidophenol and 10 kg of β -oxyphthalic acid anhydride (Berichte 1877, Page 1082) are fused in an enamel vessel with stirring and with admission of air restricted as much as possible over 5 to 6 hours at 160 to 170° C. After cooling, the dark violet melt is reduced to fine powder, dissolved in diluted sodium hydroxide solution, and precipitated from the filtered solution of dye by the addition of salmiac solution. One filters, washes, and dries.

The dye base is insoluble in water and diluted acids and soluble in concentrated sulfuric acid with a scarlet-red color. Diluted solutions of potassium or soda hydrate on

the contrary take up the dye easily with a wine red color. It is soluble in alcohol with the same color.

(3rd Edition, issued on March 8, 1897)

On silk and wool, violet colorations can be obtained with this dye in an acid bath. The same are of a redder shade than the corresponding colorations of the phthalein described in I.

III Rhodamines from chlorinated phthalic acids

a) For the preparation of the dichlorotetramethyl rhodamine, 10 kg of dichlorophthalic acid anhydride, 12.5 kg of dimethyl-m-amidophenol, and 6 kg of zinc chloride are fused in an enamel vessel with stirring and with admission of air blocked over 5 to 6 hours at ca. 160° C. The powdered raw melt is expediently dissolved in 175 kg of sulfuric acid of 66° B with stirring in heat and the cooled solution let flow in a thin stream into approximately 900 l of cold water. The precipitated dye is filtered, washed well, and dried. In cold water the same is hardly soluble, in hot water abundantly with violet-red color. Alcohol dissolves the chlorinated phthalein easily with bluish red color. The diluted solutions have lively red fluorescence. The dye dissolves easily in cold diluted aqueous solutions of caustic or carbonated alkalis with red-violet color and red fluorescence. On heating or the addition of concentrated alkali solution the dye base is precipitated in part. In benzene the same is soluble with pale reddish color. The solution in ether is colorless. On the addition of acids the violet-red color of the corresponding salts appears immediately, which changes suddenly on application of an excess of hydrochloric acid into scarlet red and of concentrated sulfuric acid into brown.

Toward zinc dust and ammonia the dye shows the behavior described in the rhodamines described earlier.

Dichlorotetramethyl rhodamine dyes silk lavender with intense red fluorescence, wool bluish red, and tannin-mordant cotton bluish violet.

b) For the preparation of the dichlorotetraethyl rhodamine one replaces in the previous process the specified amount of dimethyl-m-amidophenol with 15 kg of diethyl-m-amidophenol and otherwise proceeds as described.

The resulting dye is distinguished from its lower homologs by the easier solubility of the free dye base in benzene, ether, and ligroin and by the more sluggish solubility of the salts of the dye in weakly alkaline lyes. The colorations on silk and wool are similar but bluer than dichlorotetramethyl rhodamine.

In the dye preparations described in the above (I to III) one can replace the anhydrides of phthalic acid and its oxy-derivatives and chloro-derivatives with the corresponding phthalic acids if one allows the anhydride formation to complete in the melt itself, be it by increased temperature or by addition of dehydrating agents. On application of the anhydrides the dye condensation in all cases occurs even without the described involvement of the zinc chloride, although not so smoothly and completely.

CLAIMS:

1. Process for the preparation of symmetric diphenyl rhodamine, characterized by the fact that, instead of the dimethyl-m-amidophenol or diethyl-m-amidophenol stated in Claim 3 of the main patent, 2 molecules of monophenyl-m-amidophenol (m-oxydiphenyl amine) are condensed by heating with phthalic acid anhydride (1 molecule) with or without the presence of dehydrating agents.

2. Process for the preparation of symmetric β -oxydiphenyl rhodamine, characterized by the fact that, instead of the rhodamine components stated in Claim 3 of the main patent (dimethyl-m-amidophenol or diethyl-m-amidophenol and phthalic acid anhydride), on the one hand monophenyl-m-amidophenol (2 molecules) and on the other hand β -oxyphthalic acid anhydride (1 molecule) are condensed by heating with or without the presence of dehydrating agents.
3. Process for the preparation of dichlorotetramethyl rhodamine or tetrachlorotetraethyl rhodamine, characterized by the fact that, instead of the phthalic acid anhydride stated in Claim 3 of the main patent, 1 molecule of dichlorophthalic acid anhydride is condensed with 2 molecules of dimethyl-m-amidophenol or diethyl-m-amidophenol by heating with or without the presence of dehydrating agents.
4. Replacement of the anhydrides stated in the above Claims 1 to 3 by the corresponding phthalic acids with simultaneous use of dehydrating agents or a higher temperature required for the anhydride formation.

BERLIN

PRINTED IN THE FEDERAL PRESS